

Title	Application of Metal Nanoparticles and Polyoxometalates for Efficient Photocatalysis and Catalysis( Abstract_要旨 )
Author(s)	Iwase, Yukari
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2018-03-26
URL	<a href="https://doi.org/10.14989/doctor.k21118">https://doi.org/10.14989/doctor.k21118</a>
Right	許諾条件により本文は2019-03-01に公開; 許諾条件により要旨は2018-06-01に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工学）	氏名	岩瀬 由香里
論文題目	Application of Metal Nanoparticles and Polyoxometalates for Efficient Photocatalysis and Catalysis (高効率光触媒および触媒反応のための金属ナノ粒子およびポリオキソメタレートの利用)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、太陽光と水からの水素製造技術として期待される光触媒水分解系および環境調和型触媒反応の高効率化を目的とし、半導体光触媒上の化学反応の効率を向上させる助触媒としての金属ナノ粒子の利用、ならびに二段階水分解系のレドックス媒体および固体酸としてのポリオキソメタレートの利用について検討した研究成果をまとめたものである。論文は5章で構成されている。</p> <p>第1章では、二種類の異なる光触媒と両者の電子伝達を担うレドックス対からなる二段階水分解系の高効率化を目的とし、ヨウ素酸イオンとヨウ化物イオンをレドックス対として用いる際にしばしば律速となるヨウ素酸イオンの還元を促進する助触媒の開発を行っている。電気化学測定等の物性評価から、塩化ルテニウム前駆体の含浸担持後に200℃程度の低温焼成によって生成する塩素イオン含有ルテニウム水酸化物が、従来報告されている酸化ルテニウム種に比べて、水の酸化に対しては活性が低いものの、ヨウ素酸イオンの還元に対しては著しく高い活性を示すことを初めて明らかにしている。しかし、この塩素イオン含有ルテニウム水酸化物種のみを可視光応答型光触媒であるタンタル酸窒化物粒子に担持して用いても、ヨウ素酸イオンを電子受容体とする水からの酸素生成が進行せず、ヨウ素酸イオンの還元のみならず、水の酸化も同時に促進することが必要であることが示唆された。そこで、水の酸化触媒として報告されているコバルト水酸化物種を共担持すると、ヨウ素酸イオンを電子受容体とする酸素生成が可視光照射下で進行し、さらにその酸素生成速度が従来の酸化ルテニウム種を担持したタンタル酸窒化物光触媒のそれに比べて大きく向上することを見出している。</p> <p>第2章では、タンタル酸窒化物光触媒を酸素生成系として用いる二段階水分解系のさらなる高効率化を目的として、第1章で得られた知見を基に、タンタル酸窒化物光触媒上において水の酸化をさらに促進しうる助触媒の開発を行っている。従来からタンタル酸窒化物光電極上で水の酸化を促進することが報告されているコバルト種、イリジウム種に加え、ほとんど報告例が無いロジウム種も用い、これらカチオン種含浸後の焼成温度等がタンタル酸窒化物光触媒における可視光酸素生成速度に与える影響を評価している。ロジウム種を予め400～500℃の比較的高温で担持し、その後に200℃でルテニウム系還元用助触媒を共担持したタンタル酸窒化物粒子は、ヨウ素酸イオンを電子受容体とする酸素生成に高い活性を示し、その酸素生成速度は第1章で見出した共担持試料に比べて8倍程度まで向上した。さらに電気化学測定等の物性評価から高温で担持したロジウム種が水の酸化を促進する助触媒として機能することを初めて明らかにしている。この助触媒共担持型タンタル酸窒化物を酸素生成光触媒とし、適切な水素生成用光触媒と組み合わせて用いると、可視光照射下における二段階水分解の効率が従来系に比べて明確に向上することも実証し、レドックスの還元と水の酸化それぞれに最適化した助触媒を共担持することが、二段階水分解系の効率向上に有効な手段であることを示している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	岩瀬 由香里
<p>第3章では、第2章で得られた知見を基に、水分解用タンタル酸窒化物光アノードの高性能化を検討している。これまでにタンタル酸窒化物光アノードに酸化コバルトや酸化イリジウムを助触媒として担持すると、水の酸化が促進されて光電流が向上するとともに、自己酸化失活が効果的に抑制されることが報告されている。しかし、第2章で明らかとなったロジウム種の高い助触媒機能の結果から、ロジウム種の適切な担持によりタンタル酸窒化物光アノードのさらなる高性能化が期待されたため、その検証を行っている。ロジウム種を 400 °C で担持したタンタル酸窒化物光アノードは、従来のコバルト種を担持したそれと比べて高い光電流を示し、特に外部バイアスが低い条件において高い水分解効率を示すことを見出している。さらに、従来のコバルト種担持型光アノードは水溶液の pH が 8 より低くなるとその性能が顕著に低下するが、ロジウム種担持型光アノードはそのような性能低下が抑制され、中性から酸性領域においても比較的高い水分解能を示すことを見出し、ロジウム種が従来のコバルト種よりも高機能な水の酸化助触媒として機能しうることを示している。</p> <p>第4章では、二段階水分解系において二種類の光触媒間の電子伝達を担うレドックス媒体の開発を行っている。遷移金属種を骨格中に導入したポリオキシメタレートは、その構成元素や骨格構造を変えることによって酸化還元電位等の特性を制御可能であり、半導体光触媒のバンドレベルに合わせた設計などが期待できることから、二段階水分解系のレドックス媒体として有望ではあるが、これまでにその実証例は欠損部位にマンガンを導入したタングステン系ポリオキシメタレートの一例のみであった。本章ではポリオキシメタレートのレドックス媒体としての汎用性を実証するため、タングステン骨格の一部をモリブデンに置換したポリオキシメタレートの適用を検討している。電気化学測定の結果から、導入されたモリブデン種の酸化還元に由来する電位が、二段階水分解系レドックス対として適した電位を有していることを確認するとともに、酸性溶液中において安定な酸化還元サイクルを示すことを明らかにしている。このポリオキシメタレートをレドックス媒体として用い、適切な二種類の光触媒と組み合わせることによって、可視光照射下において水の分解による水素と酸素の同時生成が進行することを実証し、ポリオキシメタレートのレドックス媒体としての有効性を示している。</p> <p>第5章では、ポリオキシメタレートの酸触媒活性に着目し、特に活性向上を目的とした細孔径の制御法の開発を行っている。マイクロ孔しか有さないタングストケイ酸セシウム塩をエタノール中で還流することによって、マイクロ孔とメソ孔を有するバイモダル多孔体が生じることを見出し、この生成機構としてマイクロ多孔体であるタングストケイ酸セシウム塩の結晶中に含まれるタングストケイ酸が極性溶媒であるエタノール中に溶出することによってメソ孔が形成されることを提案している。さらに、このバイモダル多孔体を硫酸中で加熱処理することによって酸性質が向上することを明らかにし、得られたバイモダル多孔体酸触媒を比較的分子サイズの大きいブチリンを基質とするエステル交換反応に用いると高効率に反応が進行し、その活性がもとのマイクロ多孔体と比べて大きく向上することから、ポリオキシメタレートの細孔径制御が触媒反応の促進に有効であることを示している。</p>			

氏 名	岩瀬 由香里
-----	--------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、太陽光水素製造技術として期待される光触媒水分解系および環境調和型触媒反応の高効率化を目的とし、半導体光触媒上の化学反応の効率を向上させる助触媒としての金属ナノ粒子の利用、ならびに二段階水分解系のレドックス媒体および固体酸としてのポリオキソメタレートの利用について検討した研究成果をまとめたものである。論文は序論および5章で構成されており、得られた成果の概要は以下の通りである。

第1章では、二段階水分解系のレドックスとして用いられる、ヨウ素酸イオンの還元を促進する助触媒の開発に取り組んでいる。塩化ルテニウムの低温焼成によって生成する塩素イオン含有ルテニウム水酸化物が、従来報告されている酸化ルテニウム種よりヨウ素酸イオンの還元に対して高い活性を示すことを初めて見出し、これを可視光応答型光触媒であるタンタル酸窒化物粒子上へ水の酸化助触媒であるコバルト種と共に担持することで、水からの酸素生成速度が大きく向上することを示している。第2章では、水の酸化を促進する助触媒の探索を進め、高温で担持したロジウム種が極めて高い性能を示すことを初めて見出すとともに、これを上述のルテニウム系還元用助触媒と共にタンタル酸窒化物へ担持することにより、さらに反応効率が向上することを見出し、還元と酸化それぞれに最適化した助触媒を共担持することが光触媒反応の効率向上に有効であることを示している。第3章では、ロジウム種を水の酸化助触媒として担持したタンタル酸窒化物光アノードを開発し、従来報告されてきたコバルト種担持型のそれに比べ、低バイアス下においても高い水分解効率を示し、さらに広い pH 領域で安定に機能することを明らかにしている。第4章では、二段階水分解系のレドックス媒体として、骨格の一部にモリブデンを導入したタングステン系ポリオキソメタレートが適用可能なことを見出し、適切な二種の光触媒と組み合わせることにより、可視光照射下での水素と酸素の同時生成を実証している。第5章では、ポリオキソメタレートの酸触媒としての機能に着目し、活性向上を目的とした酸性質付与および細孔径の制御法を開発し、調製したヘテロポリ酸が、比較的分子サイズの大きい基質に対しても高い触媒活性を示すことを実証している。

本論文は、可視光水分解の高効率化に向けた助触媒およびレドックス媒体の開発とともに、細孔を制御した高活性ヘテロポリ酸触媒の開発も行っており、効率的な光触媒および触媒反応システムの構築に関して、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日： 平成 30 年 6 月 1 日以降